

**COMPOSITION FOR MICROPATTERN FORMING MATERIAL**

Patent Number: JP2002060641  
Publication date: 2002-02-26  
Inventor(s): FURUHATA TOMOYOSHI; KATO HIDETO  
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD  
Requested Patent: JP2002060641  
Application Number: JP20000246686 20000816  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L101/14; C08K5/1575; G11B5/84; G11B7/26  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for a micropattern forming material that is excellent in storage stability.

**SOLUTION:** The composition for a micropattern forming material comprises a water-soluble polymer compound and a water-soluble crosslinking agent which causes a crosslinking reaction in the presence of an acid, and produces a water-insoluble product in the presence of an acid, wherein the pH (in terms of the hydrogen ion exponent) of the composition is adjusted to 4.0-7.0.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60641

(P2002-60641A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/1575		C 0 8 K 5/1575	5 D 1 1 2
G 1 1 B 5/84		G 1 1 B 5/84	Z 5 D 1 2 1
7/26	5 0 1	7/26	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-246686 (P2000-246686)

(22) 出願日 平成12年8月16日 (2000.8.16)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 岸▲康▼ 智彦

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH (水素イオン指数) が4.0~7.0であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【効果】 本発明の微細パターン形成材料組成物は、保存安定性に優れたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が4.0～7.0であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項2】 水溶性高分子化合物と1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が4.0～7.0であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項3】 水溶性高分子化合物と複素環式アルコールとを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）が4.0～7.0であることを特徴とする微細パターン形成材料組成物。

【請求項4】 水溶性塩基性化合物を用いることによってpHを調整することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の微細パターン形成材料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、ハードディスクドライブ装置の分野において、その記録密度の向上に伴い、線幅の間隔が0.5μm以下の極めて小さい各種金膜めっきパターンを高精度で形成する方法が望まれている。一般的に、微細なめっきパターンの形成はフォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地金属膜上に電解めっき法あるいは無電解めっき法によりめっき膜を形成した後、レジスト膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0003】 一方、半導体デバイスの分野においても、その高集積化に伴い、レジストパターンのライン&スペースサイズ又はホール開口サイズにも非常に微細化が要求されている。一般的に半導体製造プロセスにおける微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0004】 いずれの分野においても、微細なエッチングパターン又はめっきパターンを形成するためには、レジストの微細なパターンを得るためのフォトリソグラフィ技術が重要な鍵となる。

【0005】 そして、このレジストパターンの微細化への要求を達成するために、高解像力化技術では、高NA

化や短波長化に対応して変形照明技術や位相シフト法などのマスク技術等の超解像技術を組み込んだ露光法の研究が行われている。一方、レジスト材料においても、光源の短波長化に伴い、g線、i線のノボラック材料から化学増幅プロセスに対応可能な材料への進展が図られているが、露光波長の制約によりレジストパターンの微細化には限界が生じている。

【0006】 そのため、従来の露光技術により得られたレジストパターンのスペース部又はホール部を更に縮小化可能な材料として、半導体装置製造プロセスの分野では、特開平10-73927号公報に開示されている微細パターン形成材料がある。しかし、この材料では、pH（水素イオン指数）値が小さくなる可能性があり、従って組成物として酸に不安定な化合物を用いていることにより、その材料自体の保存安定性に問題がある可能性がある。

【0007】 本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、保存安定性に優れた微細パターン形成材料組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成すべく、酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物において、長期の保存安定性を保持するため、系のpH（水素イオン指数）に着目した。その結果、(1)水溶性高分子化合物と酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物、(ii)水溶性高分子化合物と1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物とを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物、及び(iii)水溶性高分子化合物と複素環式アルコールとを含有し、酸の存在により非水溶性生成物を生じる微細パターン形成材料組成物において、pH（水素イオン指数）を4.0～7.0とすることにより、微細パターン形成材料組成物が長期の保存安定性を保持することを見出した。また、水溶性塩基性化合物を用いることによってpHを調整することが好適であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】 以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)～(iii)において、水溶性高分子化合物として望ましいのは、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂の1種又は2種以上の混合物である。また、上記水溶性高分子化合物の他に、上記水溶性高分子化合物の2

種類以上による共重合物で水溶性の高分子化合物ならば特に制限はない。

【0010】次に、上記組成物(i)における酸の存在により架橋反応を生じる水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体、グリコールウリル誘導体などのアミノ樹脂誘導体の1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【0011】具体的には、ヘキサメチロールメラミン等のメチロール基含有量が1分子当り4~6個のメラミン誘導体、ジメチロール尿素等の尿素誘導体、テトラメチロールグリコールウリル等のメチロール基含有量が1分子当り3~4個のグリコールウリル誘導体などのアミノ樹脂誘導体等が挙げられる。その配合量は、重量比として水溶性架橋剤：水溶性高分子化合物=1：100~2：1、特に1：10~1：1が好ましい。

【0012】また、上記組成物(i i)の1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物としては、例えば2-フランメタノール、3-フランメタノール、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドが挙げられる。また上記フランメタノール類又はN-メチロールアミド類の他に、2分子間で縮合反応を起こし水溶性から非水溶性に変化する化合物ならば制限はない。その配合量は、重量比として1分子中に1つの縮合性メチロール基を有する化合物：水溶性高分子化合物=1：100~3：1、特に1：10~1：2が好ましい。

【0013】更に、上記組成物(i i i)の複素環式アルコールとしては、例えば1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、5-メチル-1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール等のジオキサンジオール類が挙げられる。また上記複素環式アルコールの他に、酸の存在下脱水反応を起こし水溶性から非水溶性に変化するアルコールならば制限はない。その配合量は、重量比として複素環式アルコール：水溶性高分子化合物=1：100~2：1、特に1：10~1：1が好ましい。

【0014】また、本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)~(i i i)には、エチレングリコールなど水溶性の可塑剤を添加することができる。同じく成膜性向上のためにスリーエム社製のフロラード等の水溶性界面活性剤を添加することもできる。

【0015】本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)~(i i i)には、溶媒として水溶性高分子と組成物(i)~(i i i)の各種添加剤を溶解するものならば特に限定されない。この溶媒としては、純水、純水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールの混合溶媒、純水とγ-ブチロラクトン又はN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶剤の混合溶媒、

純水とアルコールとγ-ブチロラクトン又はN-メチルピロリドンなどの混合溶媒などを用いることができる。

【0016】本発明で用いられる酸の存在により非水溶性化合物を生じる微細パターン形成材料組成物(i)~(i i i)は、pH(水素イオン指数)が4. 0~7. 0であることを特徴とする。その際pHを調整するための化合物としては、水溶性塩基性化合物を好ましく用いることができる。pHを調整するための水溶性塩基性化合物としては、トリエタノールアミン等のヒドロキシル基を有する含窒素化合物のほか、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、複素アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類等の水溶性アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等のうち水溶性の塩基性化合物を用いてもよい。これらの中で、特にトリエタノールアミンが好ましい。

【0017】pHを調整する際、pHの値が4. 0より小さいと微細パターン形成材料組成物が徐々に反応して非水溶性化合物が生成し保存安定性が悪く、また7. 0より大きいとレジストパターンのスペース部又はホール部を更に縮小化できない可能性がある。

【0018】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】[比較例1] ポリビニルアセタール10g、純水80g、イソプロピルアルコール10g及びテトラヒドロキシメチルグリコールウリル10gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約10%のテトラヒドロキシメチルグリコールウリル水溶液(pH=2. 8)を得た。

【0020】[比較例2] 比較例1で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=3. 8に調整した水溶液を得た。

【0021】[実施例1] 比較例1で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=4. 1に調整した水溶液を得た。

【0022】[比較例3] ヒドロキシプロピルメチルセルロース5g、純水95g及びN-メチロールアクリルアミド10gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、水溶液(pH=3. 5)を得た。

【0023】[実施例2] 比較例3で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=5. 5に調整した水溶液を得た。

【0024】[実施例3] 比較例3で得られた水溶液10gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=6. 7に調整した水溶液を得た。

【0025】[比較例4] ケン化度88モル%のポリビニルアルコール10g、純水80g、イソプロピルアルコール

コール10g及び5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサ  
ン-2, 3-ジオール2gを添加し、室温で6時間攪  
混合し、約2%の5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサ  
ン-2, 3-ジオール水溶液(pH=3.2)を得た。

【0026】【実施例4】比較例4で得られた水溶液1  
0gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=4.2  
に調整した水溶液を得た。

【0027】【実施例5】比較例4で得られた水溶液1\*

\*0gにトリエタノールアミンを滴下して、pH=6.8  
に調整した水溶液を得た。

【0028】次に、上記実施例、比較例で得られた水溶  
液の30℃での貯蔵安定性試験を行った。結果を表1に  
示す。

【0029】

【表1】

	pH (水素イオン指数)	ゲル化するまでの日数
比較例1の水溶液	2.8	10
比較例2の水溶液	3.3	18
実施例1の水溶液	4.1	90<
比較例3の水溶液	5.5	23
実施例2の水溶液	5.5	90<
実施例3の水溶液	6.7	90<
比較例4の水溶液	3.2	20
実施例4の水溶液	4.2	90<
実施例5の水溶液	6.8	90<

【0030】

※は、保存安定性に優れたものである。

【発明の効果】本発明の微細パターン形成材料組成物 ※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA07W AA071 AB03W AB031  
BE02W BE021 BE06W BE061  
BG01W BG011 BH01W BH011  
BJ00W BJ001 CC18X CC21X  
CH02W CH021 CH01W CH011  
EL066 EL106 EP016 FD14X  
FD146 FD200 G000 HA04  
HA05  
5D112 AA24 EE06 GA30  
5D121 BB11